



(2,000円)

特 許 願

(3)後記号なし

昭和 49 年 12 月 25 日

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

1. 発明の名称

狭い範囲の分子量分布を有するポリビニル
アルコールを得る方法

2. 発明者

岡山県倉敷市酒津 1660

池田 勝太郎 (ほか 8 名)

3. 特許申請人

倉敷市酒津 1621番地

(108) 株式会社 クラレ

代表取締役・仙石 駿

4. 代理人

東京都中央区日本橋3丁目10番5号

信力ビル 株式会社 クラレ内

電話 東京 03(271)1321(代表)

(6747) 有理上 本多 堅

50 004084

明 紹 書

1. 発明の名称

狭い範囲の分子量分布を有するポリビニルアルコールを得る方法

2. 特許請求の範囲

ポリビニルアルコールに対する沈殿剤と水との、しかも 70 ℃ 以上の沸点を有する混合溶液中で、粒状、糸状、または皮膜状ポリビニルアルコールを 70 ℃ 以上の温度で浸漬処理することにより、狭い範囲の分子量分布を有するポリビニルアルコールを得る方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は狭い範囲の分子量分布を有するポリビニルアルコール（以下 PVA と略記する）を得る方法に関する。更に詳しくは解像力および耐熱性が改善されたネガ型レジストのための狭い範囲の分子量分布を有する PVA を得る方法に関する。

写真技術により特定な部分に活性剤に耐える

(19) 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-125155

⑫公開日 昭51.(1976)11.1

⑬特願昭 50-4084

⑭出願日 昭49.(1974)12.25

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号	6147 4A	7342 45
	7438 4B	7265 46
	7438 4B	6906 46
	7202 4B	7253 45

⑮日本分類

25(1)C131.1	C08L 29/04
25(1)C141	C08J 3/00
25(1)A122	C08J 7/00
13(1)B5	C08L 31/02
116 A415	G03C 11/71
103 B1	C08F 16/06
26(3)B131	C08F 6/00
26(3)A5	
25(5)A3	
25(5)K0	

保護皮膜を形成し、それ以外の部分を活性剤により除去するフォトエフチングの技術は精密加工法として近年様々な技術分野で利用されている。特にエレクトロニクスの分野では広く取り入れられ、プリント配線、カラーテレビのシヤドウマスク、集積回路等の製造においてフォトエフチング技術が重要視されている。フォトエフチング技術において活性剤に耐える保護皮膜（フォトレジスト）に要求される性能としては遮光性、基材に対する密着性等があるが、中でも集積回路の微細化とともに解像力および耐熱性が特に重要な要素である。ポリ桂皮酸ビニル系レジストは集積回路の製造に用いられ、遮光の際に空気中の酸素の影響を受けないという特性が好まれているが従来のポリ桂皮酸ビニル系レジストは耐熱性が劣るという欠点があつた。

本発明者は先に分子量分布および粘度平均重合度が特定範囲内にあるポリ桂皮酸ビニルがすぐれた耐熱性と解像力を有するという事実を見出し特許出願を行なつてゐる。

限られた分子量分布を有するポリ桂皮酸ビニルを得る方法としてはいくつかあり、ポリ桂皮酸ビニルそのものあるいはPVAまたはポリ酢酸ビニルのカラム分別、分別沈殿、ゲルベーミエイシヨンクロマトグラフ（以下GPCと略記する）などによる分別、またはリビング重合などの特殊な重合等がある。しかしこれらいずれの方法も繁雑であり、経費が高くつくので工業的製造法としては好ましくない。そこで本発明者らは既往研究の結果水系溶剤によって浸漬処理して得られるPVAを桂皮酸エステル化することが限られた分子量分布を有するポリ桂皮酸ビニルの工業的製造法として既に好適であることを見出し、本発明に至つた。

すなわち本発明によれば、粒状、糸状または皮膜状PVAを、PVAに対する沈殿剤と水との、しかも70℃以上の沸点を有する混合溶液中で、70℃以上の温度で浸漬処理することにより、狭い範囲の分子量分布を有するPVAが得られ、その結果、これを桂皮酸エステル化す

ができる。

これら有機溶剤と水との混合比率は、有機溶剤の種類、PVAの鹼化度などにより異なるがPVAを溶液で浸漬処理して得られるPVAの収率が5～90%、好ましくは10～70%になる様に配合することが好ましい。そして、これら混合された溶液常圧において、70℃以上の沸点を有する必要がある。沸点が70℃以下の場合、PVAの浸漬処理は加圧状態にして行なう必要があり、設備が複雑になる。さらにこれら沈殿剤と水との混合溶液によってPVAを浸漬処理する温度は70℃以上、さらには80℃以上が好ましく、また混合溶液の沸点にて行なうことが温度制御の容易さの点から特に好ましい。浸漬処理は具体的には溶液中にPVAを浸漬して攪拌すること等によつて運行されるが処理時間は1分間以上が好ましい。PVAの粒子の大きさ、糸の太さまたは皮膜の厚みに特に制限はないが、10μ以下であることが実用上好ましい。

特開昭51-125155(2)
ることにより限られた重合度分布を有するメリ桂皮酸ビニルが好適に得られる。

PVAを溶解法により分別する試みはBoreariewicz(J-Polymer Sci., 8-5, 821 (1958))により薄層フィルムを含水-n-プロペノールにより抽出することによってなされたがPVAの結晶性のためおよび水溶媒どうしの強固な水素結合のために分別は行なわれなかつた。本発明者らは有機溶剤-水系でしかも高温においてPVAを抽出することにより結晶性や水溶性の影響を受けずに分子量により分別することが可能であることを見いたした。

本発明に使用されるPVAは通常ポリビニルエステルの酸化によって得られるものであり、酸化度は少くとも70モル%さらに好ましくは85モル%以上が好ましい。本発明で使用されるPVAに対する沈殿剤と水との混合溶液としては、プロピルアルコール、ジオキサン、メチルエチルケトン、ピリジン、エチルアルコール等の有機溶剤と水との混合溶液をあげること

本発明では得られるPVAの分子量分布の尺度としては重量平均重合度(P_w)と数平均重合度(P_n)との比を以つて表わされ、この比が小さな値を示すほど分子量分布が狭いことを表わしているが、この表示法に基づく通常のPVAの P_w/P_n は2.0～8.0程度であり、本発明方法で不溶部として得られるPVAの P_w/P_n は、使用するPVAの種類にもよるが、1.0以下である。本発明でいう重量平均重合度と数平均重合度の比はPVAの再酢酸化物のGPC測定により求めた。すなわち 9×10^4 、 10^5 、 8×10^4 、 3×10^4 オンクストロームの公称孔径を有する、交叉結合したポリスチレンゲルを詰めたカラムを取りつけたGPC(ウォータース社製モデル200)を用いて、テトラヒドロフラン中において行なわれた。重合度は標準の分布の狭い重合度のポリ酢酸ビニルと溶出容積を比較することにより測定された。

本発明で得られる限られた分子量分布を有するPVAは、例えばピリジン中またはアルカリ

中で桂皮酸クロライドによつてエステル化され
取られた分子量分布を有するポリ桂皮酸ビニル
になる。このポリ桂皮酸ビニルは増感剤、安定
剤と共に溶解して用いられ、解像力および耐候
性のすぐれたフォトレジストとして集積回路製
造等の微細加工技術分野において特に有用であ
る。

以下に実施例をあけて本発明を更に具体的に
説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら制
約されるものではない。

実施例 1 ~ 4

粘度平均重合度約 1,700、粒径 120 μ 以
下の粒状完全酯化 PVA ($P_w/P_n=8.0$) 2 g
を所定容積比の水／ローブルアルコール混
合溶液中に沸点 (87°C) で投入し、所定時間
攪拌を行なつた。上溶液を傾斜して除き、沈澱
をアセトンで洗浄させてとり出し乾燥した。
結果を表 1 に示す。

表 1

実施例 番号	水／n-ブ ローブルアル コール (容積比)	処理時間 (時間)	不溶部		
			吸 率 (重量パ ーセント)	粘度平均 重合度	P_w/P_n
1	49/51	0.6	8	8980	1.76
2	47/53	2.0	24	2720	1.68
3	45/55	1.0	30	2520	1.84
4	48/57	1.0	64	2280	1.77

(表 1) から塩の水溶液の代わりに沈澱剤と水
との混合溶液で処理した場合も分子量分布の
狭い PVA が得られることが明らかにわかる。

参考例 1

実施例 2 で得られた PVA 0.4 g を乾燥ビリ
ジン 20 cc 中に加え、100°C にて 8 時間以上
保つてから室温まで冷却した。桂皮酸クロライ
ド 2.3 g をメチルエチルケトン 4 cc に溶解して
滴下投入し、50°C にて 6 時間搅拌した。反応
溶液をアセトン 20 cc にて希釈し、沪過後沪液
を多量の水中に投入してポリマーを沈澱させ、

沈澱をメタノールで洗浄してメチルエチルケト
ンに溶解し水中にポリマーを投入することにより
再沈澱精製して乾燥した。収量は 1.8 g であ
つた。元素分析により PVA の桂皮酸エステル
化度を測定したところ約 100% であった。この
ポリ桂皮酸ビニルを 5-ニトロアセナフテン
とハイドロキノンと共にメチルセロソルブアセ
テートに溶解してレジスト溶液とし、表面を酸
化したシリコンウエフにスピナーで回転散
布し、露光、現像、エッティングをして集積回路
製造用レジストとしての性能を評価したところ
解像力、耐候性ともに極めて良好であった。

5. 添付書類の目録

- | | |
|-----------|-----|
| (1) 副 本 | 1 通 |
| (2) 明 細 書 | 1 通 |
| (3) 委 任 状 | 1 通 |

6. 前記以外の発明者

クラレ シヤカブ ヒガシオエ
岡山県倉敷市酒津東青江 2047 の 1

山 田 邦 武

クラレ
岡山県岡山市源 1864 の 7

上 田 伸 実

クラレ
岡山県岡山市延友 189 の 9

今 井 清 和

特許出版人 株式会社 クラレ

代 员 人 半田士 本 多 譲

手 機 补 正 書(自発)

6. 补正の内容

昭和 50 年 2 月 28 日

明細書第 5 頁第 7 行目「混合された溶液常圧において、」を「混合された溶液は常圧において、」と訂正する。

特許庁長官 東郷 英雄 殿

1. 事件の表示

昭和 50 年特許願第 4084 号

2. 発明の名称

狭い範囲の分子量分布を有するポリビニルアルコールを得る方法

3. 补正をする者

事件との関係 特許出願人

倉敷市酒津 1621 番地
(108) 株式会社 クラレ
代表取締役 仙石 要

4. 代理人

東京都中央区日本橋3丁目10番5号
德力ビル 株式会社 クラレ 内
電話 東京 03 (271)1321(代表)
(6747) 井上 本多 勤

5. 补正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄